

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-280005

(43)Date of publication of application : 20.10.1998

(51)Int.Cl.

B22F 3/02  
B22F 1/00  
// C10M105/24  
C10M105/68  
C10N 40:20

(21)Application number : 09-095953

(71)Applicant : KAWASAKI STEEL CORP

(22)Date of filing : 14.04.1997

(72)Inventor : UENOSONO SATOSHI  
OGURA KUNIAKI

## (54) IRON BASED POWDER MIXTURE FOR POWDER METALLURGY AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an iron based powder mixture for powder metallurgy which is stable in apparent density, lessens segregation, contains zinc at a lower ratio and has an excellent flow property by adhering a specific amt. of org. lubricants varying in m.p. together with additive powder to the iron based powder and mixing a specific amt. of the free powder of zinc stearate.

SOLUTION: Two or more kinds of the org. lubricants of the different m.p. selected from stearic acid, oleic acid amide, stearic acid amide and a molten mixture composed of the stearic acid amide and ethylene bis-stearic acid amide and ethylene bis-stearic acid amide are melted and adhered to 0.2 to 1.0 wt.% iron based powder. At this time, the powder is melted at a temp. above the lowest m.p. and below the highest m.p. of the lubricants. As a result, the high m.p. lubricant and the powder for alloys, cutting improvement powder, etc., are adhered to the iron based powder via the low m.p. lubricant fused to the iron based powder. The compsn. is mixed with 0.1 to 0.35 wt.% zinc stearate powder after cooling.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.06.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-280005

(43) 公開日 平成10年(1998)10月20日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> 識別記号

B 2 2 F 3/02

1/00

// C 1 0 M 105/24

105/68

C 1 0 N 40:20

F I

B 2 2 F 3/02

1/00

C 1 0 M 105/24

105/68

M

V

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-95953

(22) 出願日 平成9年(1997)4月14日

(71) 出願人 000001258

川崎製鉄株式会社

兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

(72) 発明者 上ノ蘭 聡

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内

(72) 発明者 小倉 邦明

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 小杉 佳男 (外1名)

(54) 【発明の名称】 粉末冶金用鉄基粉末混合物及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】従来の粉体特性及び圧粉体特性を十分に維持しながら、見掛け密度の安定性、偏析、ホツパからの流出性、流動性、金型からの抜出力をバランスよく確保し、かつ、焼成炉を痛める亜鉛の発生を極力押えた粉末冶金用鉄基混合物の製造方法を提供する。

【解決手段】ステアリン酸等の結合材0.1重量%以上1.0重量%以下と、合金用粉末及び／又は切削性改善用粉末と、鉄基粉末とを混合後、結合材の融点以上に加熱し、冷却した後、これに、ステアリン酸亜鉛の粉末0.1重量%以上0.35重量%以下を添加混合して粉末冶金用鉄基粉末混合物を製造する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 鉄基粉末と、

該鉄基粉末に溶融・付着した、下記の内から選ばれた異なる融点の2種以上の有機潤滑剤0.2～1.0重量%の内の低融点有機潤滑剤と、  
該低融点潤滑剤の溶融により粉末形態で前記鉄基粉末に付着した、前記低融点潤滑剤を除く有機潤滑剤並びに合金用粉末及び／又は切削性改善粉末と、

ステアリン酸亜鉛の遊離粉末0.1～0.35重量%とからなることを特徴とする粉末冶金用鉄基粉末混合物。

記

ステアリン酸、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、ステアリン酸アミドとエチレンビスステアリン酸アミドとの溶融混合物、エチレンビスステアリン酸アミド

【請求項2】 請求項1において、前記有機潤滑剤にオレイン酸、スピンドル油、タービン油の内から選ばれた1種以上の有機質液体潤滑剤0.01重量%以上0.3重量%以下を加えたことを特徴とする粉末冶金用鉄基粉末混合物。

【請求項3】 鉄基粉末と、合金用粉末及び／又は切削性改善用粉末と、下記の内から選択した異なる融点の2種以上の有機潤滑剤0.2～1.0重量%とを混合した後、前記有機潤滑剤の内最も低い融点以上、前記潤滑剤の内最も高い融点以下の温度範囲で加熱・混合し、さらに冷却した後、ステアリン酸亜鉛の粉末0.1～0.35重量%を添加・混合することを特徴とする粉末冶金用鉄基粉末混合物の製造方法。

記

ステアリン酸、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、ステアリン酸アミドとエチレンビスステアリン酸アミドとの溶融混合物、エチレンビスステアリン酸アミド

【請求項4】 請求項3において、有機潤滑剤にオレイン酸、スピンドル油、タービン油の内から選ばれた1種以上の有機質液体潤滑剤0.01重量%以上0.3重量%以下を加えたことを特徴とする粉末冶金用鉄基粉末混合物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、見掛け密度が安定し、添加物の偏析が少なく、成形時の金型からの抜出力が低く、亜鉛の含有が少なく、とりわけホッパからの流出性に優れた粉末冶金用鉄基粉末混合物及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 粉末冶金用鉄基粉末混合物は、鉄粉に、銅粉、黒鉛粉、燐化鉄粉等の合金粉末とステアリン酸亜鉛等の潤滑剤とを混合し、さらに必要に応じて切削性改善用粉末を加えて製造するのが一般的である。しかし、このような混合物は以下のような欠点を持っている。先ず、その欠点はこのような混合物が偏析を生ずること

ある。偏析について述べると、混合物は大きさ、形状及び密度の異なる粉末を含んでいるため、混合後の輸送、ホッパへの装入、払出し、又は成形処理等の際に容易に偏析が生じてしまう。

【0003】 例えば、鉄系粉末と黒鉛粉との混合物は、トラック輸送中の振動によって輸送容器内に偏析が起こり、黒鉛粉が浮かび上がることは良く知られている。また、ホッパに装入された黒鉛はホッパ内偏析のためホッパより排出する際、排出の初期、中期、終期でそれぞれ黒鉛粉の濃度が異なることも知られている。これらの偏析によって製品は組成にばらつきを生じ、寸法変化及び強度のばらつきが大きくなって不良品の原因となる。また、黒鉛粉などはいずれも微粉末であるため混合物の比表面積を増大させる。その結果、混合物は流動性が低下する。このような流動性の低下は成形用金型への充填速度を低下させるため、圧粉体の生産速度を低下させてしまうという欠点もある。

【0004】 従来常用される、潤滑剤のステアリン酸亜鉛は、焼結時に結合材中の金属元素が酸化物として炉内を汚染したり、焼結体組成を変化させるという課題点を有する。特開平5-148505号公報には、ステアリン酸、オレイン酸モノアミド、ステアリン酸モノアミドから選ばれた1種以上と、エチレンビスステアリン酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミドから選ばれた1種以上との溶融混合物を結合剤として、鉄基粉末表面に合金用粉末及び／又は切削性改善用粉末が固着されていることを特徴とする粉末冶金用鉄基粉末混合物を開示している。さらに、同公報には、ステアリン酸、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、ステアリン酸アミドとエチレンビスステアリン酸アミドとの溶融混合物、エチレンビスステアリン酸アミドから選ばれた1種以上の加熱溶融物0.1重量%以上1.0重量%以下を結合材として合金用粉末及び／又は切削性改善用粉末が表面に固着されている鉄基粉末と、ステアリン酸、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、ステアリン酸アミドとエチレンビスステアリン酸アミドとの溶融混合物、エチレンビスステアリン酸アミドから選ばれた1種以上の遊離粉末0.1重量%以上0.5重量%以下と、ステアリン酸亜鉛の遊離粉末0.01重量%以上0.2重量%以下との混合物であることを特徴とする粉末冶金用鉄基粉末混合物が開示されている。

【0005】 特開平5-148505号公報に記載の技術により、見掛け密度の安定性、偏析、ホッパからの流出性はかなり改善された。しかしながら、ホッパからの流出性を含む流動性と金型からの抜出力をバランスよく確保するという点でいまだ不十分であった。鉄基粉末混合物を貯蔵した容器からプレス機械にまで搬送する装置として、例えば日本興産株式会社製の商品名トランジ粉・粒体供給機が知られている。この供給機は、ステンレス鋼、ナイロン又はゴム製の外径40～100mmの

チューブ内に内蔵された1本のヘリカルコイルの回転運動によって搬送する装置である。この搬送をチューブ・コイル搬送という、このチューブ・コイル搬送の際に、前記ヘリカルコイルやチューブの内部に、鉄基粉末混合物が付着し、特にその中の有機潤滑剤が付着するという問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記問題点に鑑み、従来の粉体特性及び圧粉体特性を十分に維持しながら、見掛け密度の安定性、偏析、ホッパからの流出性、流動性、金型からの抜出力をバランスよく確保し、かつ、焼成炉を痛める亜鉛の発生を極力押え、鉄粉チューブ・コイル輸送時のチューブ・コイル内部への付着がない粉末冶金用鉄基混合物及びその製造方法を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を解決するために、提案されたもので、次の各項目に示す技術的手段を構成とするものである。本発明の第1の発明は、鉄基粉末と、該鉄基粉末に熔融・付着した、ステアリン酸、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、ステアリン酸アミドとエチレンビスステアリン酸アミドとの熔融混合物及びエチレンビスステアリン酸アミドからなる群から選ばれた異なる融点の2種以上の有機潤滑剤0.2～1.0重量%の内の低融点有機潤滑剤と、該低融点潤滑剤の熔融により粉末形態で前記鉄基粉末に付着した、前記低融点潤滑剤を除く有機潤滑剤並びに合金用粉末及び／又は切削性改善粉末と、ステアリン酸亜鉛の遊離粉末0.1～0.35重量%とからなることを特徴とする粉末冶金用鉄基粉末混合物である。

【0008】この場合、前記有機潤滑剤にオレイン酸、スピンドル油、タービン油の内から選ばれた1種以上の有機質液体潤滑剤0.01重量%以上0.3重量%以下を加えると好適である。鉄基粉末に熔融・付着した低融点有機潤滑剤をステアリン酸アミドとエチレンビスステアリン酸アミドとの熔融混合物とし、低融点潤滑剤の熔融により粉末形態で前記鉄基粉末に付着した有機潤滑剤をエチレンビスステアリン酸アミドとするのが、ホッパ流出性が特によくなり好ましい。

【0009】本発明は上記特開平5-148505号公報に記載の技術に対して、粉末冶金用鉄基粉末混合物に粉末として混合している特定の有機化合物を粉末として混合しない構成としている。本発明の第2の発明は、鉄基粉末と、合金用粉末及び／又は切削性改善用粉末と、ステアリン酸、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、ステアリン酸アミドとエチレンビスステアリン酸アミドとの熔融混合物、エチレンビスステアリン酸アミドの内から選択した異なる融点の2種以上の有機潤滑剤0.2～1.0重量%とを混合した後、前記有機潤滑剤の内最も低い融点以上、前記潤滑剤の内の最も高い融点

以下の温度範囲で加熱・混合し、さらに冷却した後、ステアリン酸亜鉛の粉末0.1～0.35重量%を添加・混合することを特徴とする粉末冶金用鉄基粉末混合物の製造方法である。

【0010】この場合にも、前記有機潤滑剤にオレイン酸、スピンドル油、タービン油の内から選ばれた1種以上の有機質液体潤滑剤0.01重量%以上0.3重量%以下を加えると好適である。次に、本発明を完成するに至った知見について説明する。本発明者らは、ステアリン酸亜鉛0.35重量%以下の添加量で、従来の粉体特性及び圧粉体特性を維持し、見掛け密度が安定し、偏析が少なく、ホッパからの流出性に優れ、かつ亜鉛含有量が少ない粉末冶金用鉄基粉末混合物について鋭意研究を重ねた結果、以下に示す知見を得て本発明に至った。

【0011】本発明は以下の2点のポイントからなる。

(a)ステアリン酸、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、ステアリン酸アミドとエチレンビスステアリン酸アミドとの熔融混合物とエチレンビスステアリン酸アミドから選ばれた2種以上の有機潤滑剤0.2～1.0重量%を、さらに必要に応じて有機液体潤滑剤を添加したものを、前記有機潤滑剤の融点のうち最低の融点以上、最高の融点以下に加熱し、さらに冷却した後、遊離粉末を添加混合する。

(b)遊離粉末としてステアリン酸亜鉛を単独で0.1重量%以上、0.35重量%以下混合添加する。

【0012】このように、従来の粉体特性及び圧粉体特性を維持しながら、見掛け重量が安定し、偏析が少なく、ホッパからの排出性に優れ、かつステアリン酸亜鉛の含有量が0.35重量%以下の粉末冶金用鉄基粉末が得られ、とくに流動性に関しては特開平5-148505号公報で提案された鉄基粉末混合物よりも一層優れた粉末が得られ、チューブ・コイル輸送をする場合、コイル内部への潤滑剤の付着がなくなる。

【0013】本発明においては、合金用粉末及び／又は切削性改善用粉末が、鉄基粉末表面に有機潤滑剤の内の熔融した低融点有機潤滑剤である結合材によって固着されているので偏析を防止することができる。鉄基粉末としては、粉碎又はアトマイズ等による純鉄粉及び／又は合金鉄粉が用いられ、合金用粉末としては黒鉛粉末、合金粉末等が、焼結体の被切削性を改善する切削性改善用粉末としては、タルク、金属硫化物等が、製品に要求される特性を考慮して選定され必要量用いられる。

【0014】特開平5-148505号公報によれば、鉄基粉末混合物に粉末遊離粉末としてステアリン酸亜鉛を単独で用いると、抜き出し力が高くなるとされていたが、その後、鋭意検討を行った結果、結合剤として、ステアリン酸(融点69℃)、オレイン酸アミド(融点76℃)、ステアリン酸アミド(融点103℃)、ステアリン酸アミドとエチレンビスステアリン酸アミドとの熔融混合物(融点125℃)、エチレンビスステアリン酸

アミド（融点147℃）から選ばれた2種以上の有機潤滑剤0.2重量%以上1.0重量%以下と必要に応じて液体潤滑剤を加えることにより抜き出し力を低減させることが可能となった。

【0015】前記有機潤滑剤をステアリン酸、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、ステアリン酸アミドとエチレンビスステアリン酸アミドとの熔融混合物単独あるいはエチレンビスステアリン酸アミド単独の添加ではこのような抜き力低減効果はない。これに対して、本発明で鑄型からの抜き力を低減できるのは、このような該混合粉の製造粉として、融点のうち最低の融点以上、最高の融点以下に加熱することにより、図1に示すように、鉄粉1に付着する有機潤滑剤4は、熔融した低融点の有機潤滑剤3と未熔融の高融点潤滑剤2とからなる構造となる。この未熔融の潤滑剤2の部分の抜き力を低下させると思われる。

【0016】有機潤滑剤の量が0.2重量%未満では合金用粉末等の付着性が低下すると共に、金型からの抜き力が劣化するためである。有機潤滑剤の量が1.0重量%を超えて多すぎると、潤滑剤としてステアリン酸亜鉛を過度の添加してもホッパからの流出性を向上させることができない。また、ステアリン酸、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、ステアリン酸アミドとエチレンビスステアリン酸アミドとの熔融混合物、エチレンビスステアリン酸アミドから選ばれた1種を加熱熔融した有機潤滑剤では抜き力が劣化するので不可である。

【0017】ステアリン酸亜鉛の粉末は0.10重量%以上添加しないとホッパからの流出性が得られない。一方、0.35重量%を超えて添加すると焼結時に発生する亜鉛により結焼成炉を痛める可能性がある。従って、0.10重量%以上0.35重量%以下に限定する。また、ステアリン酸亜鉛に加え、脂肪酸又は脂肪酸アミドを添加すると、鉄粉をチューブ・コイル輸送中に付着物が生成する。

【0018】なお、オレイン酸、スピンドル油、タービン油から選ばれた1種以上の有機質液体潤滑剤0.01重量%以上0.3重量%以下を有機潤滑剤に混合することによってさらに付着は強固となると共に、見掛け密度を安定させる効果を有する。液体潤滑剤の添加量が0.01重量%未満では見掛け密度を安定させる効果がなく、0.3重量%を超えるとホッパからの流出性が低下する。液体潤滑剤の添加時期は鉄基粉末と他の添加物を混合する前が好ましい。液体潤滑剤は攪拌混合時に鉄基粉末表面を速やかに覆い、攪拌による鉄基粉末同士の表面摩擦、衝突による変形を抑制し、変形による流出性の低下を押えると共に、鉄基粉末表面への添加物の均一付着を容易にする作用を有するためである。

【0019】液体潤滑剤の添加時期は鉄粉と他の添加物とを混合する前である。混合中では見掛け密度の安定化作用が小さく流出性も低下し、さらに混合後では見掛け密度

安定作用、流出性ともに低下するからである。すなわち液体潤滑剤は鉄粉と他の添加物との攪拌混合時にすみやかに鉄粉表面を覆い、攪拌による鉄粉粒子の表面摩擦、衝突による変形を抑制し、変形による流出性の低下を抑制するものである。また鉄粉表面への添加物の均一付着を容易にする作用も副次的に有する。

【0020】液体潤滑剤以外の他の結合材すなわち、加熱熔融混合によって結合材として用いる前記有機化合物の添加量は、液体潤滑剤を用いない場合の前述の添加量と同等でよい。またステアリン酸亜鉛の選択添加量も前述と同様でよい。加熱温度は、用いられる結合材構成物（液体潤滑剤を除く有機化合物）の最低融点以上、好ましくは構成物の最低融点プラス10℃以上、最高融点の構成物の融点以下とする。これにより、熱分解による機能低下を防止するとともに、流出性能を向上させる。

【0021】

【実施例】平均粒径78 $\mu$ mの粉末冶金用鉄粉に、平均粒径23 $\mu$ mの黒鉛粉末1重量%、平均粒径25 $\mu$ mの電解銅粉を2重量%と、表1に示した有機潤滑剤を十分混合後、有機潤滑剤中最低の融点以上、最高の融点以下で混合加熱し（1次混合）、さらに混合しながら85℃以下に冷却した。冷却後、遊離粉末として表1に示す2次混合の潤滑剤を均一に混合後（2次混合とする）、加熱混合機から排出した。

【0022】表2にはこれらの混合粉末を直径25mm、高さ20mmのタブレットを5t/cm<sup>2</sup>で成形したのち金型から抜出すときの押圧力（抜き力）と、流動度はオリフィス径5mmの容器に鉄粉100gを充填後、排出するまでの時間で示す流動度の結果を示した。粉末のホッパ流出性は、内径100mm、高さ200mmの容器の底部中央に設けた直径2.0mmのオリフィスから混合物1000gを排出させるまでの加振回数で評価した。また、混合粉末を5t/cm<sup>2</sup>で成形したのち、RX雰囲気中で1130℃20分焼結後、焼結体表面に煤があるか否か目視で判断した結果を表2に示した。

【0023】偏析防止処理粉末10tをチューブ・コイル型輸送機（商品名トランジール、日本興産製TS-05-7AB）を用いて、1.3t/hrの送り速度で輸送した。10t輸送後チューブ・コイル内部のコイル内付着物の有無を調べ、その結果を表2に示した。実施例1～8に示すように、本願発明の配合で鉄基混合粉末を製造すれば、流動性に格段優れ、ホッパ排出性が良好で、抜き力が低く、焼結体に煤の発生が見られないか僅かに見られる程度でチューブ・コイル輸送中付着物の発生がない、粉末冶金用鉄基混合粉末を容易に製造することができる。比較例1の2次混合物のステアリン酸亜鉛が少ない場合、ホッパ排出時にホッパ流動度の時間が多くなり、流動性が低下し、比較例このステアリン酸亜鉛が多い場合、焼結体に煤が発生した。比較例3、4では、2

。次混合する潤滑剤である遊離粉末としてステアリン酸亜鉛に加え、脂肪酸アミド又はエチレンビスステアリン酸アミドを含むので、流動性が低下し、さらにチューブ・コイル輸送時に付着物が発生する。

【0024】比較例5の1次混合の有機潤滑剤が多い場

合、流動性が低下し、比較例6の1次混合有機潤滑剤が少ない場合抜き出し力が高い。

【0025】

【表1】

(重量%)

No.	2次混合の潤滑剤			1次混合の有機潤滑剤					
	ステアリン酸亜鉛	オレイン酸アミド	エチレンビスステアリン酸アミド	ステアリン酸	オレイン酸アミド	ステアリン酸アミド	ステアリン酸アミドとエチレンビスステアリン酸アミドの溶解混合物	エチレンビスステアリン酸アミド	1次混合の合計量
実施例1	0.12			0.30	0.35				0.65
実施例2	0.15				0.40		0.40		0.80
実施例3	0.20					0.10		0.25	0.35
実施例4	0.20						0.20	0.20	0.40
実施例5	0.25				0.15			0.10	0.25
実施例6	0.25			0.20		0.20	0.30		0.70
実施例7	0.30				0.20	0.50			0.70
実施例8	0.30					0.40		0.25	0.65
比較例1	0.05			0.25			0.40		0.65
比較例2	0.40			0.30		0.15			0.45
比較例3	0.20	0.15				0.10		0.25	0.35
比較例4	0.10		0.20				0.20	0.20	0.40
比較例5	0.15				0.40		0.80		1.20
比較例6	0.20					0.05		0.05	0.10

【0026】

【表2】

No.	流動度 (秒/100g)	ホッパ 流出性 (目)	抜き出し力 (kgf/cm <sup>2</sup> )	焼結体の 発生	トラジ輸送時の 付着物の発生
実施例1	10.6	3	112	なし	なし
実施例2	10.5	3	122	なし	なし
実施例3	10.7	3	110	なし	なし
実施例4	10.0	1	108	なし	なし
実施例5	11.0	3	125	僅かに発生	なし
実施例6	11.0	3	109	僅かに発生	なし
実施例7	10.9	3	113	僅かに発生	なし
実施例8	10.6	3	120	僅かに発生	なし
比較例1	13.5	10	140	なし	なし
比較例2	10.7	1	115	あり	なし
比較例3	11.9	7	108	なし	あり
比較例4	12.0	7	106	なし	あり
比較例5	13.1	8	109	なし	なし
比較例6	10.3	3	140	なし	なし

【0027】

【発明の効果】本発明により、従来の混合物に比して、チューブ・コイル輸送中の付着の発生を防止でき、さら

に合金用粉末や切削性改善用粉末の偏析が少なく、ホッパからの流出性に優れるので見掛密度が安定し、金型からの抜き出し力小さいので成形体の損傷がなく、粉末冶金

製品の品質が安定し切削性が改善され、さらに、結合材や潤滑剤の金属成分が少ないので焼結体組成の変化や焼結炉の汚染を生じることの少ない粉末冶金用鉄基粉末混合物及びその製造方法を提供することができ、寄与するところが大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】鉄粉の表面の結合材の付着構造を示す模式図で

ある。

【符号の説明】

- 1 鉄粉
- 2 未熔融の有機潤滑剤
- 3 熔融した有機潤滑剤
- 4 有機潤滑剤

【図1】

